



**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C23C 18/20, 18/18</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/20084</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Juni 1997 (05.06.97)
---	-----------	--

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05220  
(22) Internationales Anmeldedatum: 26. November 1996  
(26.11.96)  
(30) Prioritätsdaten:  
195 44 543.0 29. November 1995 (29.11.95) DE  
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ZIPPER-  
LING KESSLER & CO. (GMBH & CO.) [DE/DE]; Ko-  
rnkamp 50, D-22926 Ahrensburg (DE).  
(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WESSLING, Bernhard  
[DE/DE]; Wiesenweg 38, D-22941 Bargteheide (DE).  
(74) Anwalt: GROSS, Ulrich-Maria; Uexküll & Stolberg, Beseler-  
strasse 4, D-22607 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE,  
CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE).

**Veröffentlicht**

*Mit internationalem Recherchenbericht.  
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.*

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING METAL-COATED MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METALLISIERTEN WERKSTOFFEN

**(57) Abstract**

A process is disclosed for metal coating materials such as plastics, glasses, ceramics and metals, in the following steps: (a) the material to be metal-coated is provided with a coating containing an intrinsically conducting polymer, (b) the intrinsically conducting polymer is activated by reduction and (c) the metal is deposited non-electrochemically on the material by bringing the coated material into contact with a solution containing ions of the metal.

**(57) Zusammenfassung**

Es wird ein Verfahren zur Metallisierung von Werkstoffen, wie Kunststoffen, Gläser, Keramiken und Metallen beschrieben, bei dem man (a) den zu metallisierenden Werkstoff mit einer Beschichtung versieht, die intrinsisch leitfähiges Polymer enthält, (b) das intrinsisch leitfähige Polymer durch Reduktion aktiviert und (c) das Metall auf den Werkstoff in nicht-elektrochemischer Weise aufbringt, indem der beschichtete Werkstoff mit einer Ionen des Metalles enthaltenden Lösung in Kontakt gebracht wird.

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

<b>AM</b>	Armenien	<b>GB</b>	Vereinigtes Königreich	<b>MX</b>	Mexiko
<b>AT</b>	Österreich	<b>GE</b>	Georgien	<b>NE</b>	Niger
<b>AU</b>	Australien	<b>GN</b>	Guinea	<b>NL</b>	Niederlande
<b>BB</b>	Barbados	<b>GR</b>	Griechenland	<b>NO</b>	Norwegen
<b>BE</b>	Belgien	<b>HU</b>	Ungarn	<b>NZ</b>	Neuseeland
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>IE</b>	Irland	<b>PL</b>	Polen
<b>BG</b>	Bulgarien	<b>IT</b>	Italien	<b>PT</b>	Portugal
<b>BJ</b>	Benin	<b>JP</b>	Japan	<b>RO</b>	Rumänien
<b>BR</b>	Brasilien	<b>KE</b>	Kenya	<b>RU</b>	Russische Föderation
<b>BY</b>	Belarus	<b>KG</b>	Kirgisistan	<b>SD</b>	Sudan
<b>CA</b>	Kanada	<b>KP</b>	Demokratische Volksrepublik Korea	<b>SE</b>	Schweden
<b>CF</b>	Zentrale Afrikanische Republik	<b>KR</b>	Republik Korea	<b>SG</b>	Singapur
<b>CG</b>	Kongo	<b>KZ</b>	Kasachstan	<b>SI</b>	Slowenien
<b>CH</b>	Schweiz	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SK</b>	Slowakei
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SN</b>	Senegal
<b>CM</b>	Kamerun	<b>LR</b>	Liberia	<b>SZ</b>	Swasiland
<b>CN</b>	China	<b>LK</b>	Litauen	<b>TD</b>	Tschad
<b>CS</b>	Tschechoslowakei	<b>LU</b>	Luxemburg	<b>TG</b>	Togo
<b>CZ</b>	Tschechische Republik	<b>LV</b>	Lettland	<b>TJ</b>	Tadschikistan
<b>DE</b>	Deutschland	<b>MC</b>	Monaco	<b>TT</b>	Trinidad und Tobago
<b>DK</b>	Dänemark	<b>MD</b>	Republik Moldau	<b>UA</b>	Ukraine
<b>EE</b>	Estland	<b>MG</b>	Madagaskar	<b>UG</b>	Uganda
<b>ES</b>	Spanien	<b>ML</b>	Mali	<b>US</b>	Vereinigte Staaten von Amerika
<b>FI</b>	Finnland	<b>MN</b>	Mongolei	<b>UZ</b>	Usbekistan
<b>FR</b>	Frankreich	<b>MR</b>	Mauretanien	<b>VN</b>	Vietnam
<b>GA</b>	Gabon	<b>MW</b>	Malawi		

### Verfahren zur Herstellung von metallisierten Werkstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von metallisierten Werkstoffen und insbesondere ein solches Verfahren, bei dem das gewünschte Metall in nicht-elektrochemischer Weise auf dem Werkstoff abgeschieden wird.

5

Das Aufbringen von Metallschichten auf nicht-leitfähige Werkstoffe oder leitfähige Werkstoffe, wie Metalle, ist eine in vielen Industriezweigen erforderliche und in unterschiedlichsten Varianten praktizierte Technik. Ziel dieser Behandlung ist es insbesondere, antistatische oder leitfähige Oberflächen zu erhalten oder eine elektromagnetische Abschirmung zur Verfügung zu stellen. Weiter kann das Metallisieren zur Erzielung eines gewünschten optischen Effekts, wie eines metallischen "look", oder zum Erhalt von vergüteten oder abriebfesteren Oberflächen dienen. Schließlich hat die Metallisierung von Werkstoffoberflächen auch bei der Herstellung von Leiterplatten eine große Bedeutung.

Zur Durchführung der Metallisierung, d.h. dem Aufbringen des Metalles auf den Werkstoff, sind neben elektrochemischen auch nicht-elektrochemische Verfahren bekannt, die auch als chemische Abscheidungsverfahren bezeichnet werden. Derartigen chemischen

- 2 -

Verfahren geht in der Regel eine geeignete Oberflächenbehandlung des Werkstoffes voraus, und sie sind für verschiedene Metalle wie Au, Ag, Pd, Cu, Sn oder Ni bekannt. Häufig werden nach vorangehender chemischer Metallisierung noch zusätzlich  
5 elektrochemische Methoden angewendet, um die Schichtdicke der aufgetragenen Metalle zu verstärken.

Die bekannten chemischen Verfahren führen jedoch bei verschiedenen Anwendungen zu mangelhaften Eigenschaften bei den  
10 aufgetragenen Metallschichten oder den metallisierten Werkstoffen. So sind die erhaltenen Schichten häufig nur unregelmäßig aufgebaut oder sie zeigen eine mangelnde Elastizität oder zu große Sprödigkeit. Weiter sind die bekannten Verfahren wenig effizient, da sie häufig den Einsatz von großen  
15 Mengen zumeist toxischer Chemikalien erfordern.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein nicht-elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von metallisierten Werkstoffen zur Verfügung zu stellen, welches hinsichtlich der  
20 vorstehend genannten Gesichtspunkte den bekannten Verfahren überlegen ist.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch das erfindungsgemäße Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10 gelöst.  
25

Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung von intrinsisch leitfähigen Polymeren bei der nicht-elektrochemischen Aufbringung von Metallen auf Werkstoffe gemäß den Ansprüchen 11 und 12.  
30

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von metallisierten Werkstoffen zeichnet sich dadurch aus, daß man

(a) den zu metallisierenden Werkstoff mit einer Beschichtung  
35 versieht, die intrinsisch leitfähiges Polymer enthält,

- 3 -

(b) das intrinsisch leitfähige Polymer durch Reduktion aktiviert und

5 (c) das Metall auf den Werkstoff in nicht-elektrochemischer Weise aufbringt, indem der beschichtete Werkstoff mit einer Ionen des Metalles enthaltenden Lösung in Kontakt gebracht wird.

10 Unter den im Verfahren eingesetzten "intrinsisch leitfähigen Polymeren" werden solche organischen Polymere verstanden, die polykonjugierte Bindungssysteme, z.B. Doppelbindungen, aromatische oder heteroaromatische Ringe oder Dreifachbindungen, aufweisen. Beispiele für solche Polymere sind Polydiacetylen, 15 Polyacetylen (PAC), Polypyrrol (PPy), Polyanilin (PAni), Polythiophen (PTh), Polyisothianaphthen (PITN), Polyheteroarylenvinyle (PARV), wobei die Heteroarylen-Gruppe z.B. Thiophen oder Pyrrol sein kann, Poly-p-phenylen (PpP), Polyphenylensulfid (PPS), Polyperinaphthalin (PPN), 20 Polyphthalocyanin (PPhc) sowie deren Derivate (die z.B. aus substituierten Monomeren aufgebaut sind), deren Copolymere und deren physikalische Mischungen. Sie können in verschiedenen Zuständen vorliegen, die durch jeweils unterschiedliche Summenformeln beschrieben werden und durch Reaktionen wie Oxidation, 25 Reduktion, Säure-/Basereaktion oder Komplexbildung zumeist im wesentlichen reversibel ineinander überführt werden können. Diese Reaktionen werden in der Literatur gelegentlich auch als "Dotierung" bzw. "Kompensation" bezeichnet. Zumindest einer der möglichen Zustände ist elektrisch sehr gut leitfähig, z.B. mit 30 einer Leitfähigkeit von mehr als 1 S/cm (als reiner Stoff), so daß von intrinsisch leitfähigen Polymeren gesprochen werden kann. Bisweilen werden die intrinsisch leitfähigen Polymere in der Literatur auch als "organische Metalle" bezeichnet.

35 Einen guten Überblick über bis heute bereits synthetisierte intrinsisch leitfähige Polymere, die erfindungsgemäß geeignet

- 4 -

sind, findet man z.B. in Synthetic Metals, Hefte 17, 18 und 19 (1987).

Die in Stufe (a) aufgebraachte Beschichtung kann insbesondere ein  
5 Polymerblend mit Gehalt an intrinsisch leitfähigem Polymer sein.  
Neben intrinsisch leitfähigem Polymer enthalten die erfindungs-  
gemäß eingesetzten Polymerblends weitere Polymere, Copolymere  
oder Polymermischungen, wie z.B. Polyamide, Polyester,  
Polyether, wie Polyethylenoxide, Copolymer-Latices auf wäßriger  
10 Basis, wie z.B. Vinylacetatbutylacrylat, oder andere Copolymer-  
Latices, und/oder Polyvinylalkohole. Besonders bevorzugte  
weitere Polymere sind Polyamide.

Vorteilhafte Polymerblends haben einen Gehalt von vorzugsweise  
15 0,1 bis 45 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%  
intrinsisch leitfähigem Polymer.

Es ist ebenfalls möglich, daß als Beschichtung reine intrinsisch  
leitfähige Polymere verwendet werden.

20 Als besonders vorteilhaft hat es sich auch erwiesen, wenn das  
intrinsisch leitfähige Polymer in Form einer Dispersion  
eingesetzt wird. Dabei kann es sich um eine Dispersion in  
organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen oder N-  
25 Methylpyrrolidon, oder in wäßrigen Lösungsmitteln handeln. Die  
Dispersionen können auch Bindemittel, wie polymere oder  
filmbildende Bindemittel, z.B. die oben als Komponente von  
Polymerblends angegebenen weiteren Polymere, enthalten.

30 Als bevorzugtes intrinsisch leitfähiges Polymer wird Polyanilin  
eingesetzt.

Zur Aufbringung der Beschichtung können übliche Verfahren, wie  
z.B. mechanisches Auftragen mit einem Rakel oder Eintauchen in  
35 Lösungen oder Dispersionen von intrinsisch leitfähigem Polymer,  
dienen.

In Verfahrensstufe (b) erfolgt eine Aktivierung des intrinsisch leitfähigen Polymers, indem dieses reduziert wird. Dabei kann die Reduktion z. B. auf elektrochemischem Wege, d.h. mit Hilfe eines von außen angelegten elektrischen Stromes erfolgen. Es ist  
5 jedoch bevorzugt, daß die Reduktion durch Einsatz von chemischen Reduktionsmitteln durchgeführt wird. Als chemische Reduktionsmittel kommen dabei insbesondere  $H_2$ , Hydride, wie Borhydride, z.B.  $BH_3$ , und/oder gegenüber dem intrinsisch leitfähigen Polymer reduzierend wirkende Metalle, z.B. Eisen,  
10 Aluminium oder Kupfer, in Frage. Ob ein Metall gegenüber dem Polymer reduzierend wirkt, hängt dabei natürlich von den konkret gewählten Bedingungen ab, unter denen die Reduzierung erfolgt. Einen wichtigen Einfluß können dabei z.B. der pH-Wert und das Vorliegen von Komplexmierungsmitteln ausüben.

15

Als besonders bevorzugte Reduktionsmittel haben sich Hydrazin und Hydrazin-Verbindungen, wie Hydrazin-Salze, z.B. Hydraziniumsulfat, erwiesen.

20 Zur Verbesserung der Stabilität und Reproduzierbarkeit der Aktivierung erfolgt die Reduktion vorzugsweise in einem entgasten, d.h. sauerstoffarmen oder -freien Medium. Jedoch sind auch spezielle Anwendungen des Verfahrens denkbar, in denen die Anwesenheit von Sauerstoff nicht nachteilig, sondern sogar  
25 wünschenswert ist.

Im Falle des bevorzugt als intrinsisch leitfähiges Polymer eingesetzten Polyanilins ist die Reduktion häufig auch an einer Farbänderung zu erkennen, die auf die Bildung der reduzierten  
30 Form des Polyanilins, des sogenannten Leucoemeraldins, zurückgeht.

In Verfahrensstufe (c) wird das ausgewählte Metall in nicht-elektrochemischer Weise auf den Werkstoff aufgebracht, indem der  
35 beschichtete Werkstoff mit einer Metallionen enthaltenden Lösung in Kontakt gebracht wird.

- 6 -

Üblicherweise wird diese Verfahrensstufe nach der Stufe (b) durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, daß gleichzeitig mit der Reduktion auch bereits das nicht-elektrochemische Aufbringen des Metalles auf den beschichteten Werkstoff erfolgt. Ein  
5 Beispiel hierfür ist die erfindungsgemäße Verzinnung von Kupfer, wie sie weiter unten und in den Beispielen näher erläutert ist. In manchen Fällen kann die gleichzeitige Durchführung von (b) und (c) jedoch z.B. aufgrund der Unverträglichkeit von in (b) und (c) eingesetzten Chemikalien miteinander oder wegen  
10 verfahrenstechnischer Gesichtspunkte nicht erwünscht sein.

Unter Aufbringung in "nicht-elektrochemischer Weise" wird ein Verfahren verstanden, bei dem die Aufbringung nicht durch Einsatz von einem von außen angelegten elektrischen Strom  
15 erfolgt. Vielmehr wird der mit der polymerhaltigen Beschichtung versehene Werkstoff mit der Metallionen-Lösung in Kontakt gebracht, wofür üblicherweise einfaches Eintauchen in die Lösung ausreicht.

20 Bevorzugt handelt es sich bei der Lösung um eine solche von ein- oder zweiwertigen Kationen des Metalles und insbesondere wird eine wäßrige Lösung mit einem pH-Wert von  $< 7$  eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet die einfache und  
25 effiziente Metallisierung von Werkstoffen mit Metallen, und es hat sich insbesondere bei Aufbringung von Cu, Ag, Pd, Sn, Pt und/oder Ni als vorteilhaft erwiesen. Besonders bevorzugt dient das Verfahren zur Aufbringung von Cu, Ag oder Sn.

30 Als Werkstoffe kommen vornehmlich Kunststoffe aller Art, insbesondere solche mit Gehalt an Polyamid oder Polyethylenterephthalat, Gläser oder Keramiken in Frage. Es können aber auch andere Werkstoffe, wie z.B. metallische Werkstoffe, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren metallisiert  
35 werden.

Zum Mechanismus des erfindungsgemäßen Verfahrens wird angenommen, daß das reduzierte intrinsisch leitfähige Polymer der Beschichtung als Elektronenüberträger und somit als Katalysator fungiert und das eingesetzte Reduktionsmittel nicht  
5 direkt mit den Ionen des abzuscheidenden Metalls wechselwirkt bzw. diese nicht direkt reduziert. Die Elektronenübertragung vom intrinsisch leitfähigen Polymer auf die Metallkationen resultiert dann in einer Abscheidung von elementarem Metall auf dem beschichteten Werkstoff. Die damit einhergehende Oxidation  
10 des leitfähigen Polymeren führt zumindest teilweise zu einer Regenerierung des eingesetzten leitfähigen Polymers und eröffnet die Möglichkeit, dieses erneut den Reduktions- und Abscheidungsstufen (b) und (c) zu unterwerfen. Angesichts dieses vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus kann man somit von einer  
15 katalytischen Aktivität des intrinsisch leitfähigen Polymeren sprechen.

Besonders illustrativ für die überraschende katalytische Funktionsweise der Beschichtung mit intrinsisch leitfähigem Polymer  
20 ist die erfindungsgemäße Zinnabscheidung auf Kupfer.

Bei der konventionellen nicht-elektrochemischen Verzinnung von Kupfer verwendet man üblicherweise z. B. methansulfonsaure thioharnstoffhaltige  $\text{Sn}^{2+}$ -Lösungen. Die Aufgabe des  
25 Thioharnstoffs ist dabei offenbar, durch Komplexbildung mit  $\text{Cu}(+I)$  die Auflösung des Kupfers zu ermöglichen, da Methansulfonsäure allein Kupfer nicht auf- oder anlöst. Weiter wird aufgrund des negativeren Potentials des  $\text{Cu}(I)$ -Thioharnstoffkomplexes relativ zu unkomplexiertem  $\text{Cu}(I)$  ein  
30 Elektronentransfer zum  $\text{Sn}^{2+}$  und damit dessen Reduktion zu  $\text{Sn}^0$  ermöglicht.

Ausgedrückt in Mol muß bei dieser Verzinnung von Kupfer theoretisch doppelt soviel Cu aufgelöst werden, wie man Sn  
35 abscheiden will. Tatsächlich ergibt aber eine sorgfältige Analyse des Anstiegs der  $\text{Cu}(II)$ -Konzentration und des Absinkens

der Sn(II)-Konzentration in der Verzinnungslösung im Verlaufe  
des Verzinnens größerer Cu-Flächen in betrieblichen Anwendungen  
anstelle eines Cu(II):Sn(abgeschieden)-Verhältnisses von 2 ein  
solches von 1,22. Die Ursache hierfür ist in der Literatur  
5 bisher nicht bekannt.

Wie Fig. 2 zeigt, weicht der Anstieg der Cu(II)- und die Abnahme  
der Sn(II)-Konzentration bei der konventionellen nicht-  
elektrochemischen Verzinnung von der anfänglich korrekten  
10 linearen Entwicklung oberhalb bestimmter Konzentrationen ab.  
Hierbei handelt es sich um das aus der technischen Literatur und  
den Hinweisen der Hersteller bekannte Phänomen, daß die  
Verzinnung oberhalb einer Cu-Konzentration von 0,08 Mol/l bzw.  
unterhalb einer Sn(II)-Konzentration von 0,1 Mol/l nicht mehr  
15 wunschgemäß verläuft, und das Verzinnungsbad daher dann nicht  
mehr verwendet werden kann, sondern erneuert werden muß. Zur  
Erklärung wird angegeben, daß sich außerhalb der empfohlenen  
Konzentrationsbereiche anstelle reiner Zinnschichten  
unerwünschte intermetallische Phasen ( $\text{Sn}_x/\text{Cu}_y$ ) abscheiden. Die  
20 Funktion des Zinns auf der Kupferschicht ist dann nicht mehr  
gewährleistet.

Besonders stark zeigt sich die Abweichung vom linearen Verhal-  
ten, wenn man anstelle der Gesamtkonzentration des Cu(II) - die  
25 man aus chemischen Gründen erst nach einigen Tagen, wenn die  
gesamte Cu(I)-Menge durch Luftsauerstoff zu Cu(II) umgewandelt  
wurde, bestimmen kann - diejenige Cu(II)-Menge erfaßt, die  
unmittelbar während des Beschichtungsablaufes auftritt. Hierbei  
erfaßt man gewissermaßen die Dynamik der Cu(I)/Cu(II)-Reaktio-  
30 nen, wobei die Differenz zwischen der Gesamtmenge an gelösten  
Kupfer-Ionen und derjenigen, die wir als "dynamisch" bezeichnen  
wollen, Cu(I) ist. Diese Kurve ist in Figur 2 mit "Cu(I) nach  
dem Verzinnen" bezeichnet, und sie ist besonders nicht-linear,  
sobald die kritische Cu-Konzentration erreicht wird.

Verwendet man nun anstelle unbeschichteter Kupferflächen solche, die erfindungsgemäß mit einer dünnen Beschichtung mit leitfähigem Polymer versehen sind, welches unter den Verzinnungsbedingungen durch das Kupfer reduziert wird, so zeigt  
5 sich ein ganz anderes Verhalten. Nunmehr nähert sich das Cu(II):Sn(abgeschieden)-Verhältnis dem idealen Wert von 2 an und beträgt 1,63. Darüber hinaus ist, wie Fig. 1 zeigt, der Verlauf des Anstiegs der gesamt-Cu(II)- und auch der dynamischen Cu(I)-Konzentration sowie das Absinken der Sn(II)-Konzentration über  
10 den gesamten Konzentrationsbereich hinweg linear. Auch deutlich oberhalb der kritischen Konzentrationen ist die Konzentrationsentwicklung eindeutig linear, ohne die Steigung zu ändern. Dieses Verhalten bei dem erfindungsgemäßen Verzinnen wird in Beispiel 3 näher diskutiert.

15 Diese Ergebnisse sind parallel mit denjenigen, die sich aus der Analyse der erzielten Schichtdicke von Zinn ergeben. Hierbei zeigt sich, daß die Schichtdicke bei der Verzinnung von Kupfer ohne Beschichtung mit intrinsisch leitfähigem Polymer ab ca. 0,6  
20 m<sup>2</sup>/l (Fläche Kupfer pro Volumen Verzinnungslösung) deutlich abnimmt, während sie im Fall der erfindungsgemäß durchgeführten Verzinnung im wesentlichen konstant bleibt.

Daraus ergibt sich als praktischer Vorteil des erfindungsgemäßen  
25 Verfahrens, daß keine intermetallischen Phasen abgeschieden werden, die die beabsichtigte Funktion der Zinnschicht vermindern oder aufheben könnten, und pro Liter eingesetztem Verzinnungsbad eine mehr als doppelt so große Fläche beschichtet werden kann, als dies mit herkömmlichen chemischen  
30 Abscheidungsverfahren möglich ist.

Der Fall der Verzinnung von Kupfer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zeigt deutlich die katalytische Funktion des eingesetzten intrinsisch leitfähigen Polymeren. Es wird  
35 angenommen, daß bei dieser speziellen Metallisierung z.B. im Falle von Polyanilin als Polymer dieses von Cu<sup>0</sup> zu Leucoemeraldin

- 10 -

reduziert wird, welches dann seinerseits  $\text{Sn}^{2+}$  zur  $\text{Sn}^0$  reduziert, während der vorhandene Sauerstoff Cu zu  $\text{Cu}^{2+}$  oxidiert.

In jedem Fall führt das Eintauchen von einer mit dem Polymer beschichteten Kupferplatte in salzhaltiges Wasser bereits zur Reduktion von dem Polyanilin, was bei genügend großen Schichtdicken von Polyanilin, z.B. 1-5  $\mu\text{m}$ , auch optisch anhand dessen Entfärbung festgestellt werden kann, die auf die Bildung des farblosen Leucomeraldins als reduzierte Form zurückzuführen ist.

Schließlich betrifft die Erfindung auch noch die Verwendung von intrinsisch leitfähigen Polymeren bei der nicht-elektrochemischen Aufbringung von Metallen auf Werkstoffe. Dabei wird insbesondere so vorgegangen, wie es für das erfindungsgemäße Verfahren vorstehend beschrieben wurde.

Vorteilhafterweise erfolgt die Verwendung, indem man

- (a) den zu metallisierenden Werkstoff mit einer Beschichtung versieht, die intrinsisch leitfähiges Polymer enthält,
- (b) das intrinsisch leitfähige Polymer durch Reduktion aktiviert und
- (c) das Metall auf den Werkstoff in nicht-elektrochemischer Weise aufbringt, indem der beschichtete Werkstoff mit einer Ionen des Metalles enthaltenden Lösung in Kontakt gebracht wird.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

BeispieleBeispiel 1: Metallisierung von Polyamid mit Kupfer

5 Ein 4 Gew.-% Polyanilin enthaltender Polymerblend auf Polyamid-Basis, nämlich *Ormecon 900187/34* von Ormecon Chemie, Ahrensburg, wurde auf eine Polyamid-Folie aus *PA6 Ultramid B3L* von BASF mit einem Rakel in einer Schichtdicke von 100 µm aufgetragen. Die Beschichtung war grün. Die Folie wurde 20 Minuten lang bei 80°C  
10 getrocknet.

Zur Metallisierung wurde die beschichtete Folie in 1 N Natronlauge getaucht, die 13 g/l Hydraziniumsulfat enthielt, und dort bei Raumtemperatur für 24 Stunden unter Stickstoff zur  
15 Reduktion aufbewahrt. Beim Eintauchen in das Reduktionsmedium verfärbte sich die Beschichtung sofort tiefblau. Im Verlauf der Reduktion ging die Farbe der Polyanilin-Schicht in Grau über. Nach dem Herausziehen aus der Reduktionslösung wurde die Folie unter Stickstoff mit destilliertem Wasser abgespült und sofort  
20 in eine Lösung von 0,1 N Kupfertosylat/ 0,01 N Dodecylbenzolsulfonsäure mit einem pH-Wert von 4 überführt. Hier wurde sie zur Kupferabscheidung für 5 Stunden unter Stickstoff belassen. Die Farbe der Oberfläche schlug dabei in Grünbraun um. Nach anschließendem Spülen mit destilliertem Wasser wurde die  
25 Oberfläche zur Entfernung anhaftender Kupfersalze für eine Minute in wäßrige Ammoniak-Lösung getaucht. Nach erneutem Spülen mit Wasser wurde die nun bronzefarbene Folie an der Luft getrocknet.

30 Alle vorstehenden Behandlungen wurden, sofern nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur durchgeführt, und die verwendeten Lösungen wurden vor Gebrauch frisch hergestellt, entgast und 5 Minuten mit Stickstoff gespült.

- 12 -

Durch Röntgenfluoreszenzanalyse unter Anregung mit Ge-Target bei 25 KV und 1,0 mA konnte das auf dem Polyanilin abgeschiedene Kupfer anhand von Peaks bei 8,05 und 8,91 KeV identifiziert werden.

5

Durch mehrmaliges Wiederholen der chemischen Redoxvorgänge, d.h. Reduktion und Metallabscheidung, konnte die Menge an abgeschiedenem Kupfer noch erhöht werden.

10 Beispiel 2: Metallisierung von Polyethylenterephthalat mit Silber

Ein 4% Gew.-% Polyanilin enthaltender Polymerblend auf Polyamid-Basis, nämlich der Lack *Ormecon 900187/34* von Ormecon, 15 Ahrensburg, wurde mit einem Rakel in einer Schichtdicke von 50 µm auf eine Polyethylenterephthalat(PET)-Folie aufgetragen. Die mit dem Lack grün beschichtete PET-Folie wurde nach einer Trockendauer von 10 Minuten bei 80°C mit Silber metallisiert.

20 Hierzu wurde die beschichtete PET-Folie in Natronlauge getaucht, die 30 g/l Hydraziniumsulfat enthielt. Der pH-Wert der Lösung betrug 9 bis 10. Die Folie wurde für 12 Stunden zur Reduktion in dieser Lösung unter Stickstoff aufbewahrt. Nachdem sich die Beschichtung der Folie beim Eintauchen in die Lösung sofort blau 25 verfärbte, hatte sie nach der Reduktion eine gelbe Farbe. Nach dem Herausziehen aus der Reduktionslösung wurde die Folie unter Stickstoff mit destilliertem Wasser abgespült und sofort in eine 0,33 molare para-Toluolsulfonsäure-Lösung mit einem pH-Wert 1, welche 11,2 g/l Silbernitrat enthielt, für 30 Minuten zur 30 Silberabscheidung eingetaucht. Die Farbe der Oberfläche der Folie schlug dabei in Grün um. Nach wenigen Minuten war bereits eine Silberabscheidung zu erkennen. Nach dem Spülen mit destilliertem Wasser wurde die Folie an der Luft getrocknet.

35 Alle vorstehenden Behandlungen wurden, sofern nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur durchgeführt, und die verwendeten

- 13 -

Lösungen wurden vor Gebrauch frisch hergestellt, entgast und 5 Minuten mit Stickstoff gespült.

Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse konnte das auf der Polyanilin-Beschichtung abgeschiedene Silber anhand von Peaks bei 2,98, 3,14 und 3,23 KeV eindeutig identifiziert werden. Daneben waren nur die Schwefelpeaks bei 2,30 und 2,47 KeV erkennbar, welche von den Gegenionen des Polyanilins stammten.

#### 10 Beispiel 3: Chemische Abscheidung von Zinn auf Kupfer

Die Oberfläche von Kupferplatten wurde chemisch verzinkt. Dabei erfolgte die Verzinnung erfindungsgemäß mit Beschichtung der Kupferplatten mit einer wäßrigen Polyanilin-Dispersion, z.B. Ormecon 900236/04 der Firma Ormecon Chemie, Ahrensburg. Zum Vergleich wurde die Verzinnung auch ohne Polyanilin-Beschichtung durchgeführt.

#### Ausführung

20

Die Fläche der Kupferplatte, die verzinkt werden sollte, wurde durch Ausmessen bestimmt. Zum Entfetten der Oberfläche und zum Entfernen der Oxidschicht oder einer das Kupfer vor dem Anlaufen schützenden Zink- oder Chromatschicht wurde eine Mikroätzung der Platte durchgeführt. Die Kupferplatte wurde dazu bei Raumtemperatur für zwei Minuten in die handelsübliche Säure-Beize Circuposit Etch 3330 auf Basis von Schwefelsäure und Peroxid der Firma Shipley, Deutschland, getaucht. Anschließend wurde die Platte mit Wasser abgespült und zum Aufbringen einer Polyanilin-Beschichtung für eine Minute in eine wäßrige Polyanilin-Dispersion, nämlich das mit Wasser im Verhältnis 1:19 verdünnte Ormecon 900236/04-Konzentrat (Ormecon Chemie, Ahrensburg) getaucht. Nach dem Spülen mit Wasser wurde die Platte in der Verzinnungslösung Tinposit LT-34 Immersion Tin-Lösung (Shipley, Deutschland) bei 50°C nicht-elektrochemisch verzinkt, indem sie in diese Lösung eingetaucht wurde. Die

- 14 -

Verzinnungslösung entwickelt  $\text{Sn}^{2+}$ -Ionen, Phenolsulfonsäure und Thioharnstoff. Die Abscheidungsreaktion setzte sofort beim Eintauchen der Platte ein. Die Platte wurde nach 20 Minuten aus dem Verzinnungsbad gezogen, mit Wasser gespült und getrocknet.

5 Die Oberfläche war jetzt mit einer seidenmatten, silberfarbenen Zinnschicht überzogen.

Zum Vergleich wurden die obigen Schritte mit der Änderung wiederholt, daß eine Polyanilin-Beschichtung nicht aufgebracht

10 wurde.

### Analytik

#### A. Zinn-Bestimmung in der Tinposit LT-34 Immersion Tin-Lösung

15

Zinn, das in 2-wertiger Form vorlag, wurde in mit Natriumacetat gepufferter Lösung direkt mit Xylenolorange als Indikator durch Titration mit Titriplex III quantitativ bestimmt.

#### 20 Ausführung der Bestimmung

2 ml der *Tinposit LT-34 Immersion Tin-Lösung* wurden mit Wasser auf 100 ml verdünnt, mit 1 ml konz. HCl versetzt und mit Natriumacetat auf einen pH-Wert von etwa 4 eingestellt. Nach Zugabe von Xylenolorange-Indikator-Verreibung wurde mit 0,1 N

25 Titriplex III-Lösung von Violett bis zum letzten bleibenden Farbumschlag nach Hellgelb titriert.

#### Berechnung

1 ml 0,1 mol/l Titriplex III-Lösung = 11,869 mg Sn

30

#### B. Kupfer-Bestimmung in der Tinposit LT-34 Immersion Tin-Lösung

Kupfer, das in 2-wertiger Form vorlag, wurde durch Zugabe von Ammoniak als Kupfertetramminkomplex spektralphotometrisch be-

35 stimmt.

Ausführung der Bestimmung

0,5 ml der *Tinposit LT-34 Immersion Tin*-Lösung wurden mit 5 ml konz. Ammoniak (25%, reinst) versetzt, gut geschüttelt, und der weiße Niederschlag von  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  (eigentlich Zinn-II-oxidhydrat komplizierter Zusammensetzung) wurde nach etwa 5 Minuten mit einem Filtertiegel (Porosität 3) abfiltriert. Das klare Filtrat wurde in einer 10 mm Glasküvette im UV/Vis-Spektralphotometer im Bereich von 1000 bis 400 nm vermessen. Als Referenzspektrum wurde eine reine Ammoniaklösung (25%) verwendet. Aus der Extinktion des Maximums bei etwa 630 nm wurde mit Hilfe einer Eichgeraden die Kupferionenkonzentration bestimmt.

Berechnung

Eichgerade:  $y = 0,0913 x + 0,035$

mit  $y$  = gemessene Extinktion und  $x = \text{Cu}^{2+}$  in g/l

C. Zinn-Bestimmung auf der Kupferoberfläche

Zur Bestimmung der Schichtdicke des auf dem Kupfer abgeschiedenen Zinns wurde das Zinn mit Säure aufgelöst und in der entstehenden Lösung durch Titration mit Titriplex III quantitativ bestimmt.

Ausführung der Bestimmung

Die verzinnte Kupferplatte wurde dazu bei 50°C für 10 Minuten in konzentrierte Salzsäure getaucht und anschließend mit Wasser abgespült. Spülwasser und die zum Ablösen verwendete Menge an Säure wurden zusammengegeben, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und mit Natronlauge-Plättchen auf einen pH-Wert von ungefähr 1 gebracht. Mit Natriumacetat wurde dann ein pH-Wert von etwa 4 eingestellt und nach Zugabe von Xylenolorange-Indikator-Verreibung wurde mit 0,1 N Titriplex III-Lösung von Violett bis zum letzten bleibenden Farbumschlag nach Hellgelb titriert.

### Meßergebnisse

Durch die analytischen Untersuchungen wurden der Zinn- und Kupfergehalt der *Tinposit LT-34 Immersion Tin-Lösung* in g/l für die jeweiligen m<sup>2</sup> verzinnter Kupferplattenoberfläche pro Liter Lösung ermittelt. Die Abnahme des Zinn-Gehalts und die Zunahme der Kupfer(II)-Konzentration wurden zum besseren Vergleich in mol/l umgerechnet. Die Bestimmung der Kupfer(II)-Konzentration erfolgte sofort nach Entnahme der verzinnten Platten und 48 Stunden nachdem das Verzinnungsbad bei Raumtemperatur an Luft gestanden hatte. Der Zinngehalt veränderte sich über diesen Zeitraum nicht, während beim Kupfer(II)-Gehalt eine starke Zunahme zu verzeichnen war. Diese resultierte vermutlich aus den in der Verzinnungs-Lösung vorhandenen Kupfer(I)-Ionen, die durch Luftsauerstoff langsam zu Kupfer(II)-Ionen oxidiert worden waren. Bei dem spektralphotometrischen Nachweis der Kupferkonzentration wurden nur Cu(II)-Ionen erfaßt. Aus der Differenz der Kupfer(II)-Konzentration nach der sofortigen Entnahme und nach 48 Stunden ließ sich der Anteil der Kupfer(I)-Ionen in der Lösung direkt nach der Verzinnung bestimmen.

In den Figuren 1 und 2 sind Zinnabnahme und Kupferzunahme der *Tinposit LT-34 Immersion Tin-Lösung* gegen die m<sup>2</sup> an verzinnter Kupferoberfläche pro l eingesetzter Lösung aufgetragen. Dabei zeigt Figur 1 das Verhalten der erfindungsgemäß metallisierten Kupferplatte und Figur 2 das der zum Vergleich konventionell metallisierten Kupferplatte, welche nicht mit einer Polyanilin-Beschichtung versehen war.

Der Vergleich der Figuren 1 und 2 zeigt, daß bei der chemischen Verzinnung mit einer Vorbehandlung in einer wäßrigen Polyanilin-Dispersion über den gesamten Bereich eine lineare Zunahme der Kupferkonzentration bzw. eine Abnahme der Zinnkonzentration zu verzeichnen ist. Die Zinnabscheidung erfolgt bei Aufbringen einer Polyanilinschicht auch nach Überschreiten der eingezeichneten Grenze für den vom Hersteller der Verzinnungslösung

- 17 -

garantierten Gültigkeitsbereich (Sn-Gehalt der Lösung > 18 g/l) noch mit gleicher Schichtdicke. Bei der Verzinnung ohne Polyanilin-Beschichtung tritt hingegen ab etwa 0,45 m<sup>2</sup>/l verzinnter Fläche pro l Lösung eine negative Abweichung auf, und  
5 die Menge an abgeschiedenem Zinn nimmt beim Überschreiten der eingezeichneten Grenze ab.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von metallisierten Werkstoffen,  
5       dadurch gekennzeichnet, daß man
  - (a)   den zu metallisierenden Werkstoff mit einer Beschichtung versieht, die intrinsisch leitfähiges Polymer enthält,  
10
  - (b)   das intrinsisch leitfähige Polymer durch Reduktion aktiviert und
  - (c)   das Metall auf den Werkstoff in nicht-elektrochemischer  
15       Weise aufbringt, indem der beschichtete Werkstoff mit einer Ionen des Metalles enthaltenden Lösung in Kontakt gebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als  
20       intrinsisch leitfähiges Polymer Polyanilin verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß das intrinsisch leitfähige Polymer in Form einer Dispersion verwendet wird.  
25
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtung ein Polymerblend mit Gehalt an intrinsisch leitfähigem Polymer eingesetzt wird.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion durch Einsatz von chemischen Reduktionsmitteln erfolgt.

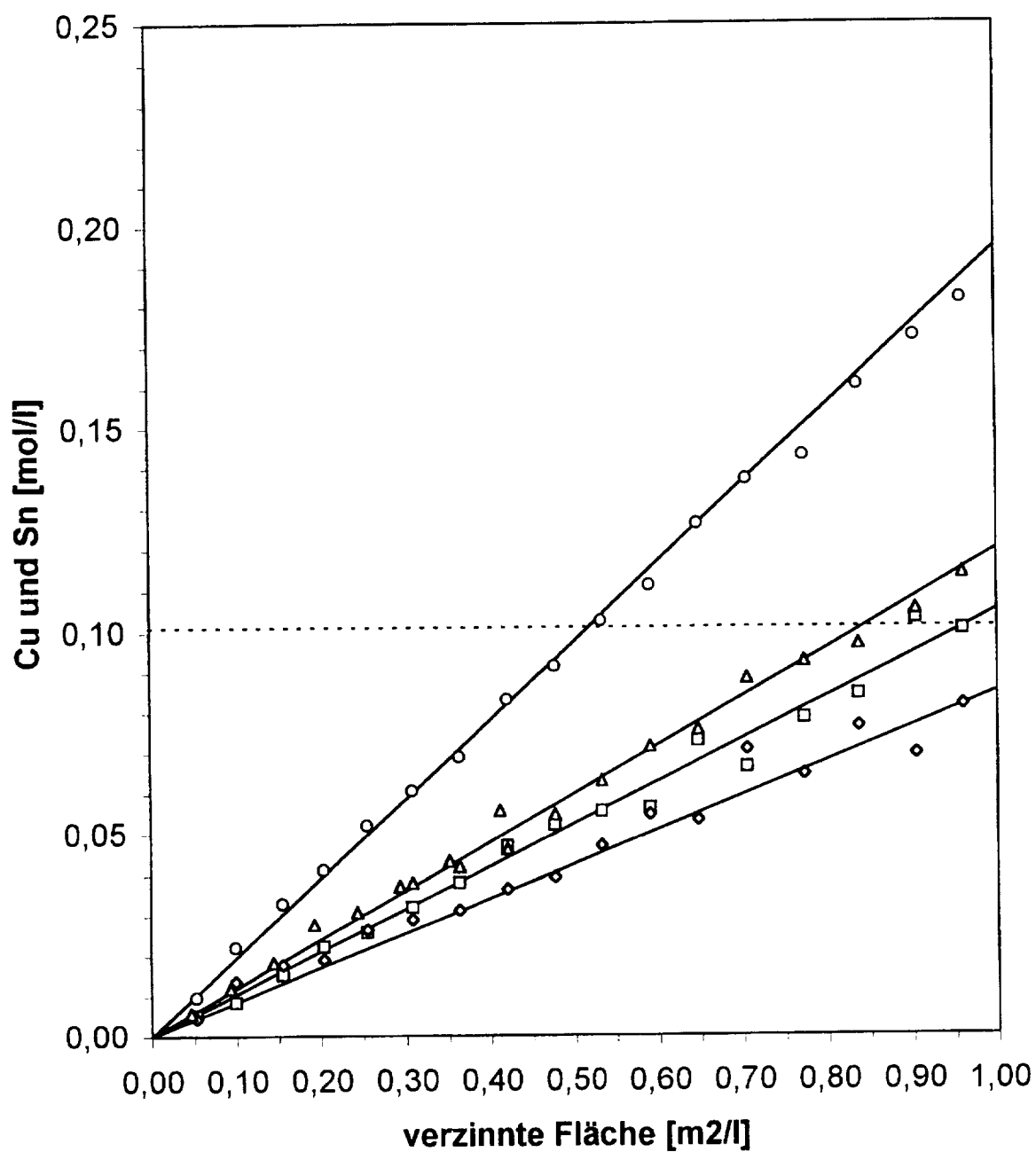
- 19 -

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als chemische Reduktionsmittel  $H_2$ , Hydride und/oder gegenüber dem intrinsisch leitfähigen Polymer reduzierend wirkende Metalle eingesetzt werden.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß als chemisches Reduktionsmittel Hydrazin oder Hydrazin-Verbindungen eingesetzt werden.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß auf den Werkstoff die Metalle Cu, Ag, Pd, Sn, Pt und/oder Ni aufgebracht werden.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung eingesetzt wird, die ein- oder zweiwertige Kationen des abzuscheidenden Metalles enthält.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Lösung eingesetzt wird, die ein pH-Wert von  $< 7$  hat.
- 25 11. Verwendung von intrinsisch leitfähigen Polymeren bei der nicht-elektrochemischen Aufbringung von Metallen auf Werkstoffe.
- 30 12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man
- (a) den zu metallisierenden Werkstoff mit einer Beschichtung versieht, die intrinsisch leitfähiges Polymer enthält,
- (b) das intrinsisch leitfähige Polymer durch Reduktion aktiviert und

- 20 -

- (c) das Metall auf den Werkstoff in nicht-elektrochemischer Weise aufbringt, indem der beschichtete Werkstoff mit einer Ionen des Metalles enthaltenden Lösung in Kontakt gebracht wird.

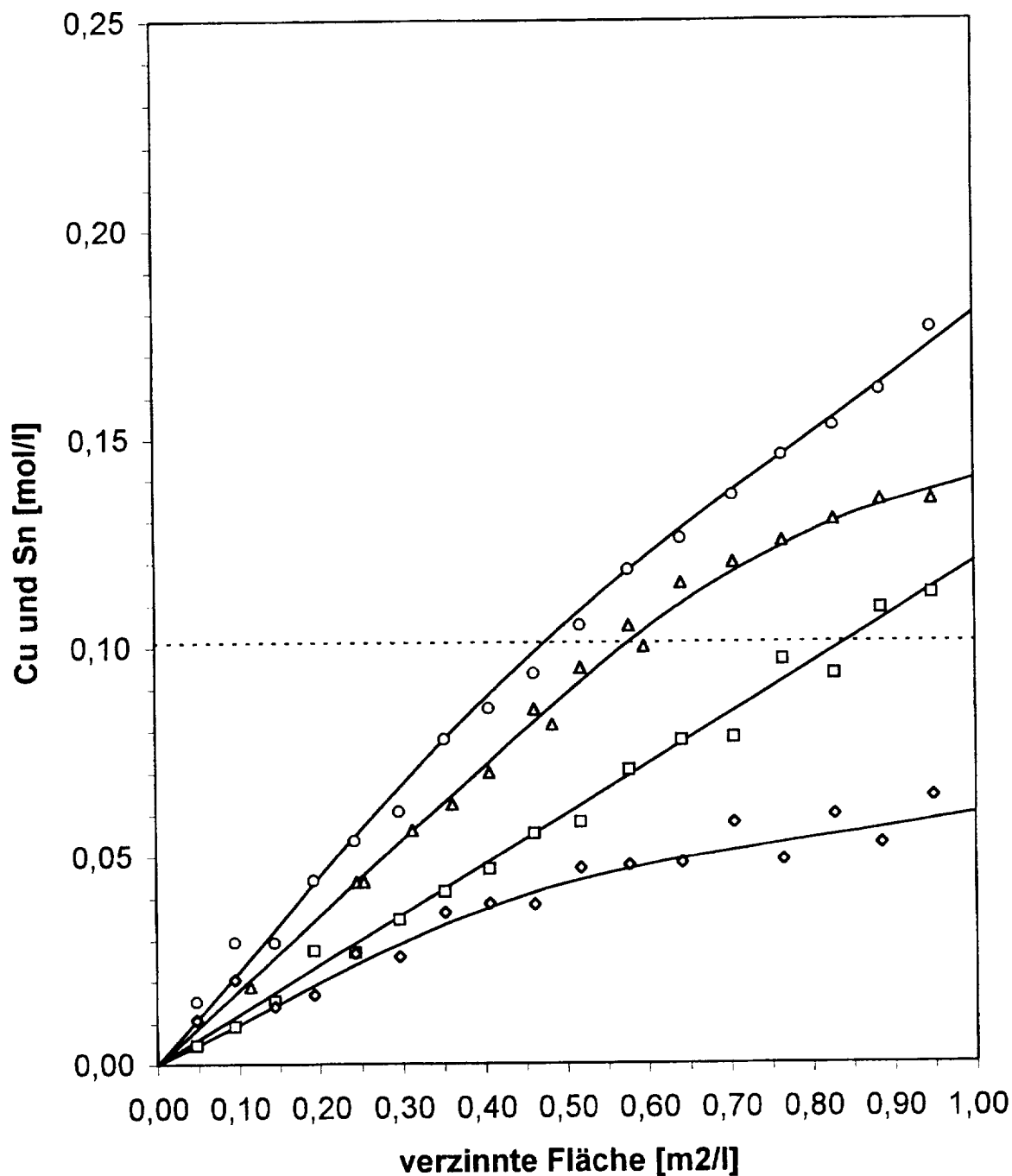
1/2



- $\square$  Cu(II) direkt nach dem Verzinnen
- $\circ$  Cu(II) nach 48 h
- $\diamond$  Cu(I) direkt nach dem Verzinnen
- $\triangle$  Sn-Abnahme
- ..... Grenze für Sn

**FIGUR 1**

2/2



- $\square$  Cu(II) direkt nach dem Verzinnen
- $\circ$  Cu(II) nach 48 h
- $\diamond$  Cu(I) direkt nach dem Verzinnen
- $\triangle$  Sn-Abnahme
- ..... Grenze für Sn

**FIGUR 2**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No  
PCT/EP 96/05220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C23C18/20 C23C18/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B, vol. 9, no. 6, 1 November 1991, pages 3428-3431, XP000268560 ANGELOPOULOS M ET AL: "LITHOGRAPHIC APPLICATIONS OF CONDUCTING POLYMERS" ---	
A	US 5 373 629 A (HUPE JUERGEN ET AL) 20 December 1994 ---	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8730 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A35, AN 87-211397 XP002027770 & JP 62 139 896 A (FURUKAWA ELECTRIC CO) , 23 June 1987 see abstract --- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 March 1997

Date of mailing of the international search report

27.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Leeuwen, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/05220

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>           DATABASE WPI            Section Ch, Week 9518            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class A85, AN 95-135018            XP002027771            &amp; JP 07 058 478 A (INOAC CORP KK) , 3            March 1995            see abstract            -----         </p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/05220

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
---	---------------------	----------------------------	---------------------

US 5373629 A	20-12-94	DE 3928832 A	21-03-91
		AT 113785 T	15-11-94
		AU 6158490 A	08-04-91
		DE 59007653 D	08-12-94
		WO 9103920 A	21-03-91
		EP 0489759 A	17-06-92
		JP 4507480 T	24-12-92

-----

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05220

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C23C18/20 C23C18/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B, Bd. 9, Nr. 6, 1. November 1991, Seiten 3428-3431, XP000268560 ANGELOPOULOS M ET AL: "LITHOGRAPHIC APPLICATIONS OF CONDUCTING POLYMERS" ---	
A	US 5 373 629 A (HUPE JUERGEN ET AL) 20. Dezember 1994 ---	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8730 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A35, AN 87-211397 XP002027770 & JP 62 139 896 A (FURUKAWA ELECTRIC CO) , 23. Juni 1987 siehe Zusammenfassung ---	

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. März 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27.03.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Leeuwen, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05220

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>           DATABASE WPI            Section Ch, Week 9518            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class A85, AN 95-135018            XP002027771            &amp; JP 07 058 478 A (INOAC CORP KK) , 3.März            1995            siehe Zusammenfassung            -----         </p>	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05220

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
--	-------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------

US 5373629 A	20-12-94	DE 3928832 A	21-03-91
		AT 113785 T	15-11-94
		AU 6158490 A	08-04-91
		DE 59007653 D	08-12-94
		WO 9103920 A	21-03-91
		EP 0489759 A	17-06-92
		JP 4507480 T	24-12-92

-----